

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329744

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/08	N F S			
18/10	N F T			
18/65	N E U			
C 0 9 D 175/08	P H T			

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-139372

(22) 出願日 平成5年(1993)5月17日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 高須 哲也

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 笹田 信也

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗料用ポリウレタン樹脂水分分散体

(57) 【要約】

【目的】 耐熱黄変性に優れる金属塗料用のポリウレタン樹脂水分分散体の提供。

【構成】 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネートと高分子ポリオールと $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールモノカルボン酸と必要により低分子ポリオールとを反応させ得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの揮発性塩基中和物を水中にて二塩基酸ジヒドラジドで鎖伸長して得られる塗料用ポリウレタン樹脂水分分散体。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート(a)と高分子ポリオール(b)と $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールモノカルボン酸(c)と必要により低分子ポリオール(d)とを反応させ得られるウレタンプレポリマー(A)の揮発性塩基(B)中和物を水中にて二塩基酸ジヒドラジド(C)で鎖伸長して得られる塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体。

【請求項2】 (C)が、アジピン酸ジヒドラジドである請求項1記載の水系分散体。

【請求項3】 (C)の量が(A)中のイソシアネート基に対して0.4~1.1当量である請求項1または2記載の水系分散体。

【請求項4】 金属用焼付け塗料として用いられる請求項1~3のいずれか記載の水系分散体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体に関する。さらに詳しくは、アミノ樹脂硬化系の塗料と混合して用いた場合や、アミノ樹脂硬化系塗料と重ね塗りして焼き付けた場合に、熱変質しにくい金属塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリウレタン樹脂水系分散体としては水、ジアミンおよびヒドラジン等を鎖伸長剤として用いたものが知られている(例えば特公昭58-25085号公報、特公昭63-8141号公報および特開昭63-275662号公報)。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの伸長剤を用いて得られた塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体は、メラミンホルムアルデヒド樹脂等のアミノ樹脂硬化型塗料(アクリル/メラミン系塗料、アルキッド/メラミン系塗料等)と混合して100~200℃で熱硬化反応させた場合、あるいは該アミノ樹脂硬化型塗料の塗膜と重ね塗りして熱硬化反応を行なった場合に、該塗料または塗膜に含まれる微量のホルマリンの影響により塗膜が黄変する問題点があった。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記の問題を解決する金属塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体を得るべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート(a)と高分子ポリオール(b)と $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールモノカルボン酸(c)と必要により低分子ポリオール(d)とを反応させ得られるウレタンプレポリマー(A)の揮発性塩基(B)中和物を水中にて二塩基酸ジヒドラジド(C)で鎖伸長して得られる塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体である。

【0005】 本発明において、ウレタンプレポリマー

(A)を構成する脂肪族および/または脂環族ジイソシアネート(a)としては、炭素数2~12の脂肪族ジイソシアネート、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リンジイソシアネート；炭素数4~18の脂環式ジイソシアネート、例えば、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート(CDI)、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、イソプロピリレンジシクロヘキシル-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ジイソシアナトメチルシクロヘキサン(水添XDI)；芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、例えばキシリレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジミド、ウレチジオン、ウレトイミン、ピュレット及び/またはイソシアヌレート変性物)；及びこれら二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち好ましいものはHDI、IPDI、水添MDIおよびTM XD Iである。

【0006】 高分子ポリオール(b)としては、①ポリエーテルポリオール、例えばアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)及び/または複素環式エーテル(テトラヒドロフラン等)を重合または共重合して得られるもの、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン/プロピレン(ブロック又はランダム)グリコール、ポリエチレン/テトラメチレングリコール(ブロック又はランダム)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール；②ポリエステルポリオール、例えば脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、グルタル酸、アゼライン酸等)及び/または芳香族ジカルボン酸(イソフタル酸、テレフタル酸等)と低分子グリコール(エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ジヒドロキシメチルシクロヘキサン等)とを縮重合させたもの、具体的にはポリエチレンアジベートジオール、ポリブチレンアジベートジオール、ポリヘキサメチレンアジベートジオール、ポリネオペンチルアジベートジオール、ポリエチレン/ブチレンアジベートジオール、ポリネオペンチル/ヘキシルアジベートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジベートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール；③ポリラクトンポリオール、例えばポリカプロラクトンジオール又はトリオール、ポリ-3-メチルバレロラクトンジオール；④ポリカーボネートポリオール、例えばポリヘキサメチレンカーボネートジオール；⑤ポリオレフィンポリオール、例えばポリブタジエングリコール、ポリイソプレングリコール又はその水素化物；およびこれらの二種以上の混合

物が挙げられる。上記に例示したもののうち好ましいものは、②～④例示したもの、および②～④の少なくとも一種と①との混合物である。(b)の数平均分子量は通常500～5000、好ましくは1000～4000である。

【0007】 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールモノカルボン酸(c)はポリウレタン樹脂を水中に安定に分散させるためのアニオン性の親水基を導入するための成分であり、具体例としては $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール酢酸、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロール酪酸等が挙げられ、これらのうち好ましいものは $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピ

オン酸である。  
【0008】(A)の構成成分として、必要により低分子ポリオール(d)を使用することができる。該(d)としては、例えば上記ポリエステルポリオールの原料として挙げた低分子グリコール及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(数平均分子量500未満)；ビスフェノールのアルキレンオキシド低モル付加物(数平均分子量500未満)；3価アルコール、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等及びそのアルキレンオキシド低モル付加物(数平均分子量500未

満)；及びこれらの二種以上の混合物が挙げられる。  
【0009】(A)中のカルボキシル基の中和に用いられる揮発性塩基(B)としては、第3級アルキルアミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-iso-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンおよびトリ-iso-ブチルアミンが挙げられる。これらのうち好ましいものはトリメチルアミンおよびトリエチルアミンである。

【0010】鎖伸長剤として用いられる二塩基酸ジヒドラジド(C)としては、例えばアジピン酸ジヒドラジド、蔞酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、こはく酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、マレイン酸ジヒドラジドおよびこれらの二種以上の混合物が挙げられる。これらのうち特に好ましいものは、アジピン酸ジヒドラジドである。

【0011】本発明におけるウレタンプレポリマー(A)は、(a)と、(b)、(c)および必要により(d)とを、NCO/OH当量比が通常1.1～2.0、好ましくは1.2～1.6の範囲で反応させることにより得られる。

【0012】(A)中の(c)の量は、カルボキシル基(—COOH)として通常0.3～5重量%、好ましくは0.5～4重量%である。(c)の量が0.3重量%未満では安定な水性分散体が得にくく、5重量%を超えるとポリマーの親水性が高くなるため、塗膜にした場合の耐水性が低下する。

【0013】揮発性塩基(B)の量は、(A)中のカルボキシル基に対し通常0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.3当量である。

【0014】本発明において鎖伸長として用いられる二塩基酸ジヒドラジド(C)の量は、ウレタンプレポリマー(A)中のイソシアネート基に対し通常0.4～1.1当量、好ましくは0.7～1.05当量である。(C)の量が0.4当量未満では、耐熱黄変性が不十分となり、1.1当量を超えると高分子量樹脂が得られず塗膜物性が低下する。

【0015】本発明のポリウレタン樹脂水系分散体の製造法は特に限定されないが、例えば分子内に活性水素基を含まない親水性有機溶剤(例えば、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等)の存在下または非存在下で(a)(b)と(c)と必要により(d)とを、ワンショット法または多段法により、通常20～150℃、好ましくは60～110℃で2～10時間反応させて末端NCO基含有ウレタンプレポリマー(A)を形成せしめ、次いで該(A)を揮発性塩基(B)で中和した後または中和しながら、通常10～60℃、好ましくは20～40℃で所定量の二塩基酸ジヒドラジド鎖伸長剤(C)を含む水溶液と混合して乳化伸長反応を行い、必要により溶剤を溜去する方法が具体例として挙げられる。

【0016】以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、以下において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0017】〈白色板の作成〉実施例および比較例における耐熱黄変性の評価に用いた白色板は下記の方法で作成したものである。

白色板①：トルエン、アセトン等で脱脂したプリキ板上に、市販の白色アクリルラッカー(メラミンを含まないもの)をスプレー塗装し80℃×20分乾燥したもの。

白色板②：メラミン硬化タイプの白色アクリル塗料をスプレー塗装し常温にて20分セッティング後、120℃×20分焼付けしたもの。

#### 【0018】実施例1

ポリカプロラクトンジオール〔数平均分子量(以下 $M_n$ と略記する)2000〕113.2部、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール( $M_n$ 2000)113.2部、1,4-ブタンジオール1.3部、トリメチロールプロパン8.6部、 $\alpha$ 、 $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸17.2部、IPDI101.6部およびアセトン175.1部を加圧反応容器に仕込み、攪拌しながら密閉加圧下85℃で8.5時間反応し、NCO含量1.7%のウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。次いで該溶液を40℃に冷却した後トリエチルアミン11.7部を加えて30分攪拌混合したもの454.6部を、20℃のイオン交換水666.7部にアジピン酸ジヒドラジド(以下、ADHと略記する)15.4部(対NCO基0.9当量)を溶解した水溶液の中に攪拌混合しながら加えて乳化させ、40℃で残存NCO基がなくなるまで伸長反応を行った。この乳化物から、減圧下でアセトンを溜去した後、トリエチルアミン3.9部を加えpH10.3に調整して、固形分34.3%、粘度40cps/25℃の

5

ポリウレタン樹脂水系分散体 (D-1) を得た。得られた (D-1) を使って下記の方法で塗膜を作成し、各々の  $\Delta b$  値 (耐熱黄変性) を測定した。その結果を表 1 に示す。

(塗膜作成条件)

(塗膜-1) : (D-1) をイオン交換水で固形分約 30% に希釈し、7ミルのアプリケータを使って白色板①に塗布した。これを水平板上で 30分静置後、80℃で 10分間プレヒート、次いで 160℃で 60分間焼付けして塗膜化 (膜厚約 20  $\mu$ m) した。

(塗膜-2) : (D-1) に下記の割合で水溶性メラミンを配合し、イオン交換水で固形分 30% に希釈後、7ミルのアプリケータを使って白色板①に塗布した。これを水平板上で約 30分静置後、80℃で 10分間プレヒート、次いで 160℃で 60分間焼付けして塗膜化した。

水系ウレタン樹脂分散体 (固形分) 100部

サイメル 303 (固形分) 5部

(三井サイアナミッド K.L. 製)

(塗膜-3) : 白色板②に (塗膜-1) と同様にして塗布、焼付けし塗膜化した。

(塗膜-4) : 白色板②に (塗膜-2) と同様にして配合、塗布、焼付けして塗膜化した。

【0019】実施例 2

ポリカーボネートジオール (Mn2000) 260.6部、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸 18.7部、HD I 84.2部を加圧反応容器に仕込み、攪拌しながら密閉加圧下 80℃で 2時間反応し、一旦 40℃まで冷却後更にビスフェノール A のエチレンオキシド 2モル付加物 (Mn330) 21.2部およびアセトン 146部を仕込み、攪拌しながら密閉加圧下 80℃で 3時間反応して NCO 含量 2.3% のウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。次いで該溶液を 40℃に冷却した後トリエチルアミン 12.7部を加えて 30分攪拌混合したもの 440部を、20℃のイオン交換水 700部に ADH18.7部を溶解した水溶液中に攪拌混合しながら加えて乳化させ、40℃で残存 NCO 基がなくなるまで伸長反応を行った。この乳化物から、減圧下でアセトンを溜去した後、トリエチルアミン 4.2部を加えて pH 9.8 に調整して、固形分 34.2%、粘度 55cps/25℃のポリウレタン樹脂水系分散体 (D-2) を得た。得られた (D-2) を用いて実施例 1 と同様にして (塗膜-1) ~ (塗膜-4) を作成した。各々の  $\Delta b$  測定値を表 1 に示す。

【0020】実施例 3

ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール (Mn3950) 248.5部、1,4-ブタンジオール 6.9部、トリメチロールプロパン 3.9部、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸 16.6部、IPDI 95.3部およびアセトン 158部を加圧反応容器に仕込み、攪拌しながら密閉加圧下 85℃で 6時間反応し、NCO 含量 1.8% のウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。次いで該溶液を 40℃に冷却した後トリエチル

6

アミン 11.3部を加えて 30分攪拌混合したもの 456部を、20℃イオン交換水 560部に ADH15.2部を溶解した水溶液中に攪拌混合しながら加えて乳化させ、40℃で残存 NCO 基がなくなるまで伸長反応を行った。この乳化物から、減圧下でアセトンを溜去した後、トリエチルアミン 3.2部を加えて pH 10.0 に調整して、固形分 34.0%、粘度 37cps/25℃のポリウレタン樹脂水系分散体 (D-3) を得た。得られた (D-3) を用いて実施例 1 と同様にして (塗膜-1) ~ (塗膜-4) を作成した。各々の  $\Delta b$  測定値を表 1 に示す。

【0021】比較例 1

ポリカプロラクトンジオール (Mn2000) 117.3部、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール (Mn2000) 117.3部、1,4-ブタンジオール 3.3部、トリメチロールプロパン 6.4部、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸 18.7部、IPDI 121.7部およびアセトン 146部を加圧反応容器に仕込み、攪拌しながら密閉加圧下 85℃で 6時間反応し、NCO 含量 2.5% のウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。次いで該溶液を 40℃に冷却した後トリエチルアミン 12.7部を加えて 30分攪拌混合したもの 440部を、20℃イオン交換水 570部にエチレンジアミン 6.9部を溶解した水溶液中に攪拌混合しながら加えて乳化させ、40℃で残存 NCO 基がなくなるまで伸長反応を行った。この乳化物から、減圧下でアセトンを溜去した後、トリエチルアミン 3.5部を加えて pH 10.9 に調整して、固形分 35.1%、粘度 48cps/25℃の比較のポリウレタン樹脂水系分散体 (D-4) を得た。得られた (D-4) を用いて実施例 1 と同様にして (塗膜-1) ~ (塗膜-4) を作成した。各々の  $\Delta b$  測定値を表 1 に示す。

【0022】比較例 2

ポリカプロラクトンジオール (Mn2000) 117.3部、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール (Mn2000) 117.3部、1,4-ブタンジオール 3.3部、トリメチロールプロパン 6.4部、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチロールプロピオン酸 18.7部、IPDI 121.7部およびアセトン 146部を加圧反応容器に仕込み、攪拌しながら密閉加圧下 85℃で 6時間反応し、NCO 含量 2.5% のウレタンプレポリマーのアセトン溶液を得た。次いで該溶液を 40℃に冷却した後トリエチルアミン 12.7部を加えて 30分攪拌混合したもの 440部を、20℃イオン交換水 560部に攪拌混合しながら加えて乳化させ、40℃で残存 NCO 基がなくなるまで伸長反応を行った。この乳化物から、減圧下でアセトンを溜去した後、トリエチルアミン 3.5部を加えて pH 10.7 に調整して、固形分 34.3%、粘度 42cps/25℃の比較のポリウレタン樹脂水系分散体 (D-5) を得た。得られた (D-5) を用いて実施例 1 と同様にして (塗膜-1) ~ (塗膜-4) を作成した。各々の  $\Delta b$  測定値を表 1 に示す。

【0023】

【表 1】

7	8
性能試験項目	耐熱黄変性 (Δb値)
実施例1	実施例2
実施例3	比較例1
比較例2	
伸長方法	ADE伸長
ADE伸長	ADE伸長
アミン伸長	水伸長
塗膜-1	0.1
0.1	0.2
1.0	0.9
塗膜-2	0.3
0.2	0.9
1.5	2.5
塗膜-3	0.5
0.4	0.5
2.0	5.0
塗膜-4	3.5
3.0	4.0
15	18

〔評価方法〕

耐熱黄変性 : (塗膜-1) ~ (塗膜-4) の黄変の度合をスガ試験機(株)製多光源分光色測計により測定したΔb値で評価した。Δb値が小さい程耐熱黄変性が良好であることを示す。

〔0024〕

〔発明の効果〕 本発明の塗料用ポリウレタン樹脂水系分散体は、アミノ樹脂系硬化剤またはアミノ樹脂硬化型塗

料と混合して熱硬化反応させた場合、あるいはアミノ樹脂硬化型塗料の塗膜と重ね塗りして熱硬化反応を行なった場合に、従来のポリウレタン樹脂水系分散体と比べ、耐熱黄変性が極めて優れている。上記効果を奏することから、該ポリウレタン樹脂水系分散体は、特に100~200℃の高温で加熱硬化を行うアミノ樹脂硬化型塗料、例えば金属塗料用材料として有用である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**